

Synthesis of One-dimensional Nano Material and Its Microstructure

ZHOU, Guangwen, et.al.

SCIENCE IN CHINA (Series A) Vol 29, issue 1, 1999. 1

Abstract

Silicon one-dimensional nanowires (SiNWs) and Boron Nitride nanotubes (BN-NTs) were prepared by Pulsed laser method. This method has advantages of high productivity, pureness and uniform diameter. Microstructure of these prepared one-dimensional material was characterized by Transmission Electron Microscope. High density defects, such as stacking fault, Microtwin and Subgrain Boundary were observed in silicon nanowires. Further the relation between these defects and the growth and shape of silicon nanowires. BN-NTs mainly is single-wall tube with smooth surface and no adsorbed species. The axis growth rate is much greater than radial growth rate in the present of catalyzer. That contributes to the formation of single-wall tube.

一维纳米材料的合成及显微结构 *

周光文 张 泽

(中国科学院凝聚态物理中心北京电子显微镜实验室,北京 100080)

俞大鹏

(北京大学物理系介观物理国家实验室,北京 100871)

摘要 利用脉冲激光方法成功地制备了硅的一维纳米线(SiNW)和氮化硼纳米管(BN - NTs)。该方法合成的一维纳米材料具有产量大,纯度高,直径均匀等特点。利用透射电子显微镜对这些一维纳米材料的微观结构进行了表征。观察到硅纳米线中存在微孪晶、堆垛层错、小角晶界等高密度的结构缺陷。并且发现这些结构缺陷与硅纳米线的生长和形貌有着密切的关系。BN - NTs 主要为单层管,管的表面光滑而没有吸附物,单层管的形成可归结为在催化剂的作用下管的轴向生长速度远大于横向生长所致。

关键词 激光沉积 硅纳米线 结构缺陷 氮化硼纳米管

最近,利用激光沉积的方法成功地合成了硅纳米线,氮化硼纳米管^[1,2]。应该指出,这些一维纳米结构,与用传统的汽-液-固(VLS)方法所合成的晶须相比,无论是生长机理,还是一维结构的直径尺寸,都有明显区别。初步实验测定,用激光沉积方法合成的这些一维结构纳米材料,与用传统的 VLS 方法合成的 Si^[3], GaAs^[4], Ge^[5]等晶须,在物理性能上也有明显的差别。这些结果不仅为理论工作者研究低维系统量子尺寸效应等介观物理现象提供了一个实际的模型,而且也为利用现有硅半导体技术,对硅纳米线进行掺杂后,制成各种纳米器件提供了可能。此外,由于六角氮化硼与石墨具有结构上的相似性,所以人们根据纳米碳管的研究,从理论上预言氮化硼也能形成管状结构,而且,从能量的角度考虑,将氮化硼层卷成管状比石墨更容易^[6]。电子结构计算表明,氮化硼纳米管为一种半导体材料,与纳米碳管不同,其能带结构不依赖于管的直径和六角网格卷曲方式不同形成的螺旋角^[6]。因此,氮化硼纳米管简化了一维纳米管能带的复杂性,为一维纳米结构的研究与应用提供了一个诱人的前景。

1 实验

材料的合成采用一台波长为 248nm 的准分子激光器(Lambda Physik Lextra200)作为光源,去蒸发一放置于石英管内的靶,靶材料由硅粉或者六方氮化硼粉末以及 Fe 粉催化剂组成。激光束的频率为 10Hz,平均功率约为 400 mJ。石英管由外面的炉子加热。石英管内的真空度

1998 - 04 - 13 收稿, 1998 - 08 - 20 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:19574050 和 59672013)

达到 3Pa 后,充入 Ar 载气,经 20h 的高温去气后,将激光束聚焦成一个 $\phi 1\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的光斑照射在靶上。靶的温度为 1200 °C,被激光束蒸发的材料通过流动的载气输送到石英管尾部,经过冷凝而沉积下来。利用这套系统,我们对实验进行了多次成功的重复。取出一小块收集的样品,直接粘在微栅上,就可进行透射电镜的显微观察分析。常规的电镜观察是在 Philips - CM12 上进行的,高分辨像的观察在 JEM - 2010 电镜上进行,工作电压为 200 kV,点分辨率为 0.194 nm。元素成分及价态的研究利用 Philips - CM200 场发射枪电镜的平行电子能量损失谱(PEELS)进行。

2 结果与讨论

2.1 硅纳米线

合成的硅纳米线的低倍形貌如图 1 所示,从中可以看出,硅纳米线的直径分布均匀,大约



图 1 硅纳米线的低倍形貌图

为 15nm 左右,表面光滑干净,它们的长度从几十个微米(μm)到几百个微米(μm)。左上角的插图为该区域的选区电子衍射,它们完全可以用立方硅的结构来标定,而未发现任何 Fe 催化剂或其他杂质相的存在。为了对它作进一步的确定,我们对样品做了 X 射线衍射。实验结果表明,无论是峰位,还是强度分布,都能与体材料硅符合得很好,没有其他相的存在。从 X 射线(111)衍射峰($d = 0.3147\text{nm}$)算出其单胞参数 $a_{\text{SiNW}} = 0.5437\text{nm}$,比体材料硅的单胞参数 $a_{\text{Si}} = 0.5430\text{nm}$ 大 0.1%,这说明硅纳米线的点阵有轻微的膨胀和畸变。

这种方法制备的硅纳米线具有不同的形态。图 2 给出了几种典型的低倍形貌图。图 2(a)显示了通常的情况,即大多数的硅纳米线呈直线状的或具有较平滑的弯曲。此外,我们还观察到了一些具有螺旋或辫子状形态的硅纳米线,如图 2(b),(c) 所示。

为了进一步揭示硅纳米线形态及结构关系,我们利用高分辨电子显微学方法在原子尺度上对硅纳米线的微观结构进行了较详细的分析。图 3(a) 是一根直径大约为 11nm 的硅纳米线的高分辨像,入射电子束方向为 [110] 带轴。图中高分辨点阵条纹像的面间距大约为 0.31nm,相当于硅的 {111} 面。这种二维点阵像说明了硅纳米线具有单晶结构。图 3(b) 给出一根直径约

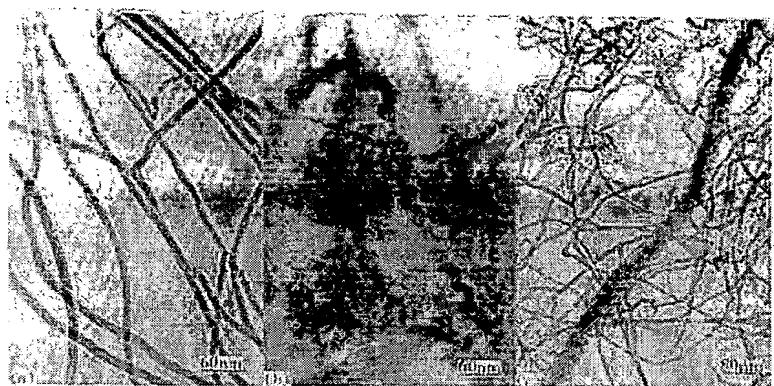


图2 硅纳米线的不同面貌
(a)呈直线或弯曲状态; (b)呈螺旋结构; (c)呈锯齿状

为15nm的硅纳米线的高分辨像,从中可以发现许多{111}孪晶、{111}堆垛层错、小角晶界等结构缺陷。字母A处标示出一多重孪晶,孪晶界面具有 $\Sigma 3$ 关系。在字母B处标记出一呈锯齿状的高阶孪晶界($\Sigma 9$, $\Sigma 27$, $\Sigma 81$),这些高阶孪晶界的存在,对于我们理解硅纳米线的生长,具有重要的参考意义。因为高阶孪晶界的出现,反映了那些来自相关孪晶的生长晶面相互作用的轨迹,有助于揭示硅纳米线在生长过程中的稳定生长点。图3(c)则是另一根直径为12nm的硅纳米线的高分辨像,电子束沿[110]方向入射,沿箭头标示方向,用一掠角观察,可以发现在(111)面内存在许多堆垛层错(图3(c)中字母A所示),这些堆垛层错的出现,在硅纳米线的生长过程中,具有重要的结构调整意义。以上结构缺陷在硅纳米线中的密度非常高。它们的存在,不但与硅纳米线的生长过程有着密切的关系,而且也深刻地影响着它们的物理性能。因为随着体材料变成纳米尺寸,这些缺陷引起的晶格畸变和缺陷周围的声子应变场所产生的影响就会变得越来越重要。从图3中还可以看到,在硅纳米线的表面总是覆盖着一层很薄的非晶(大约2nm厚),这是由于实验过程中样品表面氧化所造成的。

通过以上分析可以看出,硅纳米线的结构缺陷主要发生在{111}晶面内。这种高密度缺陷

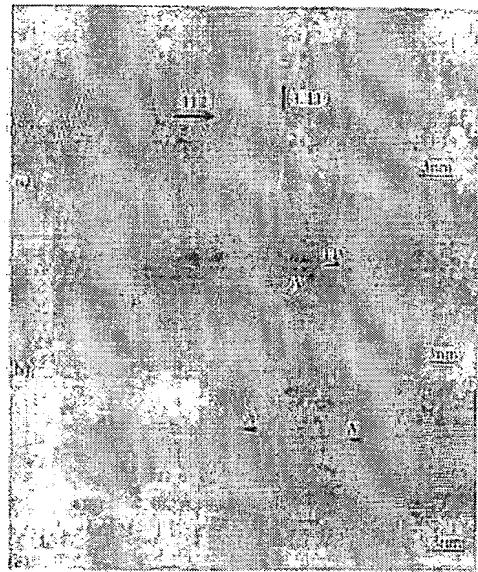


图3
(a)[110]带轴的硅纳米线的高分辨像,这种二维点阵特征说明硅纳米线为单晶结构,它的生长方向为[112];(b)存在高阶孪晶的硅纳米线;(c)具有堆垛层错和孪晶等缺陷的硅纳米线



的出现归结于它们比较容易在{111}面内成核生长。因为在硅结构中,{111}面是原子密排面,属能量最低的晶面簇,(111)生长面上一个原子的60°旋转,就产生一个六角形位错核,随着这个位错核的扩张,最后形成一个孪晶或者堆垛层错,取决于下一层原子的堆垛顺序。由于在该情形下,只有最近邻的原子被这种60°旋转所影响,所以形成一个孪晶或者堆垛层错只需要很低的能量,因而在(111)面内就很容易形成了高密度的缺陷。

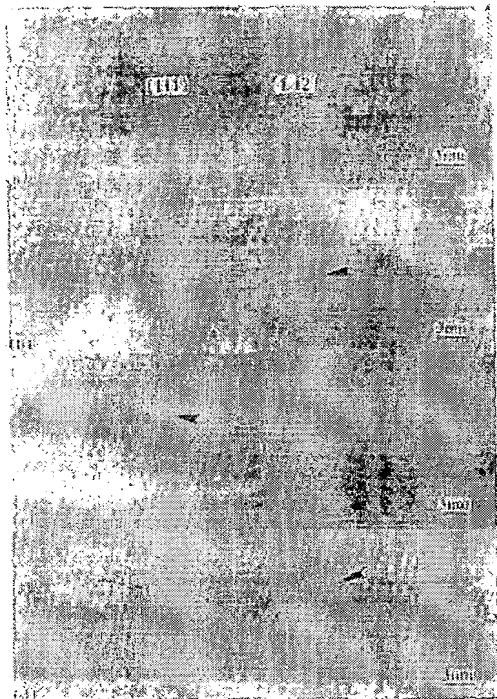


图 4 孪晶等缺陷与硅纳米线的形貌有着密切的关系

(a) 表面光滑的硅纳米线, 它的{111}面平行于纳米线的轴向; (b) 具有折角的硅纳米线, 折角位置对应一孪晶; (c) 高度弯曲的硅纳米线中存在孪晶; (d) 片层状孪晶生长导致纳米线表面粗糙

在实验中我们发现,孪晶等缺陷与硅纳米线的形貌有着密切的关系。图 4 给出了一些硅纳米线的高分辨像。图 4(a)是一根较直的硅纳米线,生长方向平行于[112]轴,{111}面平行于硅纳米线的轴向,其表面非常光滑。图 4(b)是一根具有折角的硅纳米线的高分辨像,可以看出,折角位置对应一个孪晶。通过图 4(c)也可以看出,正是由于孪晶的引入,才造成硅纳米线的高度弯曲。图 4(d)则是一根呈片层状孪晶生长的硅纳米线,正是由于这种片层状生长,从而造成某些硅纳米线表面的粗糙。

通过以上的分析可知,在硅纳米线中存在大量的微孪晶,堆垛层错,小角晶界等缺陷,这些缺陷对纳米线的生长和形貌有着重要的影响。在锗的融熔生长中,孪晶被用来描述枝晶的出现^[7,8], Hamilton^[9]利用 $\Sigma 3$ 孪晶界的141°凹角模型来描述晶体的择优生长点。同样,在硅纳米线的生长过程中,图 4 所示纳米线折角、弯曲等的现象与孪晶有着密切的关系。理解孪晶在硅纳米线生长过程中的作用,关键在于考察沉积在纳米线上的硅原子的稳定性。在生长过程为平衡条件的情况下,硅原子能够吸附在自由生长的晶面上,这样该晶面就能够不断地长大,最后形成一个新的晶面。但是在利用激光沉积方法合成硅纳米线时,其生长条件为一个非平衡过程,这样硅原子停留在由于孪晶引入而产生的凹角的位置上,将会更加稳定。当一个新的晶面在凹角处产生时,由于该处有稳定的原子位置,所以该晶面能够迅速的扩展长大。一般来说,由{111}面是能量最低的晶面簇,是择优的生长面,根据我们的实验结果来看,[112]方向为硅纳米线的择优生长方向,通过以上的分析可以看出,大量的{111}面缺陷在硅纳米线的生长过程中有着重要的作用,特别是三重、四重、五重微孪晶核,它们为纳米线的生长提供了成核点。

2.2 氮化硼纳米管

将靶材料换成六角氮化硼粉末与 Co - Ni 粉末混合物,在高温下用激光束蒸发该靶,最后



子排列有关。在石墨结构中,所有的原子具有等价性。端部的形成是由于在六边形的点阵中按 Euler 原理引入五边形,而产生弯曲面,最后形成半球形的顶端。而在六角氮化硼结构中,B 原子和 N 原子相互间隔地分布在六角点阵上,以保持能量最低,用这样的六角面形成管结构时,管壁上的原子按同样的规律排列。但它们端部的形成情形却与碳管完全不同。因为在 BN 的六角点阵的原子面内,如果引入五边形而形成类似碳管的圆锥形顶端,必将导致 B-B, N-N 原子的键接,这种连接方式是不可取的,因为它会引起系统能量升高而使结构不稳定。根据拓扑结构及理论上的分析^[10],在氮化硼管的原子面内,由三个 120° 的旋错而形成的三角形端面,就能够避免 N-N, B-B 原子的键接,而形成较稳定的结构。

虽然利用电弧放电或者激光沉积的方法,都成功地合成了氮化硼纳米管,但金属催化剂在它们生长过程中作用,一直是个不清楚的问题。在纳米碳管的催化合成中,金属催化剂颗粒经常发现被包含在纳米管的中部或者端部。所以催化剂颗粒被认为是纳米碳管生长的成核点,而且催化剂不断地吸附碳原子,并在纳米碳管的继续生长过程中作为不断传递碳原子的中间媒质。实验还进一步表明,在一般情况下,如果不加催化剂,只能合成多层碳纳米管,而不能够形成单层碳纳米管。但是,在氮化硼纳米管的生长中,并没有在管内部发现金属催化剂颗粒,而且,通过实验我们还发现,即使不加催化剂,也能够合成氮化硼纳米管,只是管的质量不如加催化剂的情况,例如,管的表面不光滑,有吸附物,长度上也比催化合成的纳米管短。所以,我们认为金属催化剂在氮化硼纳米管的生长过程所起的作用,与碳管相比是不一样的。根据理论分析可知^[11,12],金属催化剂原子能够起着固定悬挂键的作用,使之不能形成封闭结构,并具有吸附原子的作用,从而使原子之间键合的激活能降低。这样,氮化硼纳米管在更低的温度区域内还能够继续生长。而且,由于催化剂原子的作用,使 B 和 N 原子能够非常严格地被吸附在六角点阵地位置上。所以,催化生长的氮化硼纳米管比不加催化剂的纳米管具有更好的质量,譬如,表面更干净、光滑、长度增加。这些与我们的实验观察结果符合得很好。根据以上讨论,我们认为,催化剂的加入,使氮化硼纳米管的轴向生长速度比径向生长更快,从而使纳米管的层数减少,长度增加。

3 结论

用激光沉积法成功地合成了硅纳米线和氮化硼纳米管。在硅纳米线中存在大量的孪晶、堆垛层错、小角晶界等结构缺陷。这些缺陷在硅纳米线的生长过程中,不但起着成核的作用,而且也影响着纳米线的形貌。用激光沉积方法合成的氮化硼纳米管主要为单层管,管的直径均匀,表面光滑干净,端部结构完整。单层管的形成原因,归结于在生长过程中,由于在催化剂的作用下,纳米管的轴向生长速度远大于径向生长速度。

参 考 文 献

- 1 Yu D P, Lee C S, Bello I, et al. Synthesis of nano - scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature. *SolidState Communication*, 1998, 105:403
- 2 Yu D P, Sun X S, Lee C S, et al. Synthesis of boron nitride nano - tubes by means of excimer laser ablation at high temperature. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 1966
- 3 Wagner R S, Ellis W C. Vapor - liquid - solid mechanism of single crystal growth. *Appl Phys Lett*, 1964, 4: 89

成功地合成了纳米管,图5是一张纳米管的典型形貌照片,从中我们可以看出,它们主要为单原子层管,或者独立,或者成束。根据实验条件,我们估计纳米管的产量大概为被蒸发材料的40%。它们的直径分布为1.5nm到5nm,但主要集中在2.2nm左右。管的外表面干净和光滑,没有任何吸附物,而且也没有在管内发现金属催化剂的小颗粒。仔细考察图5后发现,几乎在所有管的一端都含有非晶态的包含物,如箭头所示,我们认为这种包含物的出现肯定与纳米管的生长过程有关。

利用平行电子能量损失谱(PEELS)

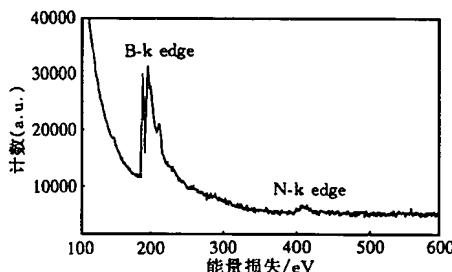


图6 单根纳米管的平行电子能量损失谱图
(PEELS)

从中可以看到两个分别对应B-k和N-k的峰,没有发现C的出现,由此可确定为BN纳米管

封闭顶端,而与碳管的那种半球形顶端截然不同。其原因与它们在六角结构中原子面内的原

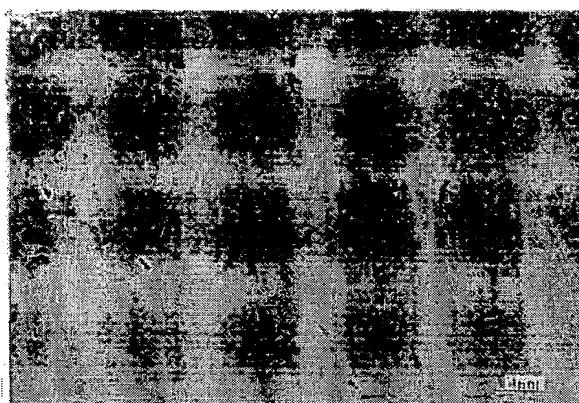


图5 用B和N合成的纳米管的典型形貌

对纳米管的成分进行了确定。图6是从一根悬挂在电子显微镜样品支撑微栅空洞中的BN纳米管上所获得的一张谱图。电子束的直径为2nm。在188eV和401eV处可以看到两个分别对应于B-k边带和N-k边带的明显的吸收峰。对该PEELS进行定量分析,得出B与N的比率为1:0.9。考虑到背底扣除所带来的20%的误差,我们认为它们非常接近六角氮化硼中B:N的化学配比(stoichiometric)。我们对那些管内非晶态的包含物所作的PEELS表明,它们的元素成分也为氮和硼。

图7给出了一些氮化硼纳米管的端部典型形貌,从中可以发现,这些管的端部都是采用多边形貌,从中可以发现,这些管的端部都是采用多边形

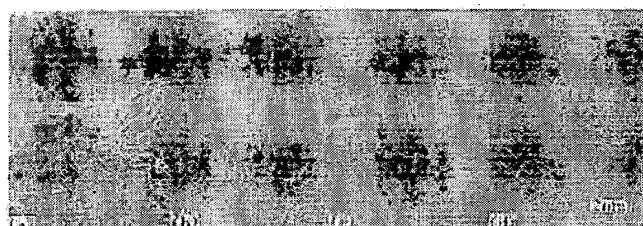


图7 氮化硼纳米管顶端的典型形貌
(a)管壁为两个原子层,端部有无定形包含物,(b)管壁为单原子层,端部有无定形包含物,(c)顶部端面垂直管壁,(d)顶部端面与管壁成钝角



- 4 Boostma G A, Gassen H J. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. *J Cryst Growth*, 1971, 10: 223
- 5 Gvargizov E I. Fundamental aspects of VLS growth. *J Cryst Growth*, 1975, 32: 20
- 6 Blase X, Rubio A, Louie S G, et al. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhys Lett*, 1994, 28:335
- 7 Bennett A I, Longini R L. Dendritic growth of germanium crystals. *Phys Rev*, 1959, 116: 53
- 8 Seidensticker R G, Hamilton D R. Growth mechanism in germanium dendrites: three twin dendrites, experiments on andmodels for the entrie interface. *J Appl Phys*, 1963, 34: 3 113
- 9 Hamilton D R, Seidensticker R G. Propagation mechanism of germanium dendrics. *J Appl Phys*, 1960, 31: 1165
- 10 Loiseau A, Williaume F, Demonty N, et al. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by ARC discharge. *Phys Rev Lett*, 96, 76: 4 737
- 11 Maiti A, Brabec C J, Roland C, et al. Theory of carbon nanotube growth. *Phys Rev B*, 1995, 52: 14 850
- 12 Main A, Brabec C J, Berbholc J. Kinetics of metal - catalyzed growth of single - walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 1997,55: R6097